



- 2 - 287701

guiente el quemar hidrocarburos, la ausencia de los problemas de corrosión, la construcción sencilla, la estabilidad química del electrolito y la independencia de la fuerza de gravitación, etc.

5. El problema más difícil de resolver en la ejecución de estas pilas es el del electrolito. Ya se han propuesto diversos electrolitos, pero ninguno de ellos presenta el conjunto de las características necesarias para una ejecución industrial de las pilas.
10. Así pues, ciertos de estos electrolitos no son químicamente estables en las pilas, otros tienen una conductividad iónica demasiado reducida o una conductividad electrónica demasiado elevada. Otros tienen también una conductividad catiónica, lo cual provoca su desgaste y destrucción pasado un tiempo relativamente corto.
- 15.

- En diferentes publicaciones científicas (véase, por ejemplo, American Gas Journal, May 1961, páginas 28 y 30) se mencionan algunas substancias, particularmente ciertos óxidos mixtos, los cuales podrían utilizarse convenientemente como electrolito sólido.
- 20.

- Entre los más interesantes puede indicarse el óxido mixto, constituido por el óxido de circonio y el óxido de calcio. Este último, podría reemplazarse por el óxido de magnesio.
- 25.

- Los ensayos efectuados han demostrado que tanto el óxido mixto $ZrO_2 + CaO$ como $ZrO_2 + MgO$ presentan ciertos inconvenientes que perjudican su utilización industrial.
- 30.



- 3 - 287701

5. Así pues, un electrolito compuesto, por ejemplo, de 88 % ZrO_2 + 12 % CaO presenta el inconveniente de tener una resistividad muy elevada del orden de 22 Ω cm, cuando se calienta a alrededor de 800°C, es decir, a la temperatura de funcionamiento de una pila.

10. En cuanto al electrolito compuesto, por ejemplo, de 86 % ZrO_2 + 14 % MgO , tiene una resistividad favorable, cuando presenta la estructura del tipo CaF_2 que puede obtenerse por un calentamiento por encima de alrededor 1500°C y un enfriamiento rápido. Desgraciadamente esta estructura no es estable a la temperatura de funcionamiento de la pila (alrededor de 800°C) a causa de la transformación parcial en estructura tetragonal y monoclina, de donde resulta un aumento inadmisibles de la resistividad. Por otra parte, esta transformación hace al electrolito quebradizo.

20. El presente invento tiene por objeto eliminar los inconvenientes antedichos de los electrolitos conocidos. Consiste dicho invento, en un electrolito sólido estable, que tenga una resistencia mecánica suficiente y una resistividad suficientemente pequeña, es decir, una conductividad aniónica suficientemente grande. Este electrolito se caracteriza por el hecho de que está constituido por un óxido mixto, ternario, compuesto de 80 a 92 % mole de óxido de circonio, 2 a 19 % mole de óxido de calcio y de 1 a 18 % mole de óxido de magnesio.

30. Las características del electrolito según el

287021



invento dependen evidentemente de su composición, es decir, de la proporción de sus constituyentes. El óxido mixto ternario debe comprender:

- 5. 80 á 92 %, de preferencia 85 á 91 % de ZrO_2
 2 á 19 %, de preferencia 3 á 11 % de CaO
 1 á 18 %, de preferencia 2 á 10 % de MgO
 Todos los porcentajes arriba mencionados son en moles.

- 10. La tabla que viene a continuación indica algunos electrolitos según el invento, con sus resistividades a diferentes temperaturas.

ELECTROLITO	RESISTIVIDAD	
	(Ω cm)	
	á 800°C	á 500°C
87% ZrO_2 + 6,5% CaO + 6,5% MgO	90	10^4
87,5% ZrO_2 + 7,5% CaO + 5% MgO	110	$1,2 \cdot 10^4$
90% ZrO_2 + 6,5% CaO + 3,5% MgO	130	$2 \cdot 10^4$

• Todos los porcentajes que preceden son en moles

- 20. El electrolito puede prepararse, por ejemplo, del modo siguiente:

- 25. Se mezclan las cantidades elegidas de ZrO_2 , $CaCO_3$ y MgO , en forma de polvo. Esta mezcla se comprime después y se calcina a 1800°C, de modo que se obtenga un óxido mixto. Después de haber molido el producto así obtenido, se le comprime en un molde, de forma deseada, después se le saca del molde y se procede a la calcina-



- ción durante un tiempo comprendido entre 3 y 12 h., a una temperatura comprendida entre 1850° y 2200°C. El cuerpo que constituye el electrolito así obtenido se pone al espesor deseado, por ejemplo, mediante moldeado. Para facilitar la calcinación se podría añadir al óxido mixto ternario, antes de ponerle en el molde, todo lo más 10 % mole de óxido de berilio. En efecto, la mezcla de óxido mixto y de óxido de berilio forma un eutéctico que tiene un punto de fusión más bajo.
- 5.
10. El electrolito puede ejecutarse, por ejemplo, en forma de una plaquita delgada o también en forma de un tubo de pared delgada.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Suiza con fecha 7 de mayo de 1962, nº 5474/62, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
- 15.
- 20.
25. "PERFECCIONAMIENTOS EN ELECTROLITOS SOLIDOS PARA PILAS DE COMBUSTIBLE"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Perfeccionamientos en electrolitos solidos para pilas de combustible, caracterizados porque
30. está constituido por un óxido mixto ternario, compuesto



- 6 - 201701

de 80 á 92% mole de óxido de circonio, 2 á 19 % mole de óxido de calcio y de 1 á 18 % mole de óxido de magnesio.

2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, caracterizados porque se compone de 85 a 93 % mole de óxido de circonio, de 3 a 11 % mole de óxido de calcio, de 2 a 10 % mole de óxido de magnesio.

3ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizados porque comprende, en mezcla con el referido óxido mixto ternario, todo lo más 10 % mole de óxido de berilio destinado a facilitar la calcinación.

4ª.- "Perfeccionamientos en electrolitos sólidos para pilas de combustible"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 MAY 1934

COMPAGNIE FRANCAISE
DE RAFFINAGE.-

A. GOMEX, S. A. Y FILIOS